

009498813/7

009498813 WPI Acc No: 93-192349/24

XRAM Acc No: C93-085898

XRPX Acc No: N93-147350

Recording paper for confidential information - comprises paper contg. diazonium dye-resin binder photosensitive layer contg. organic borate salt

Patent Assignee: (MTAI) MITA IND CO LTD

Number of Patents: 001

Number of Countries: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 5119506	A	930518	9324	(Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 91279934 (911025)

Abstract (Basic): JP 05119506 A

The recording paper is a diazonium photosensitive paper, on which a discolourable toner image is formed on the photosensitive side.

The discolourable toner comprises a discolourable dye and a binder resin. The dye shows max. absorption at 810-830 nm light and colours blue until it is exposed to near-IR light. The dye is pref. a cyanine dye, a favoured example of which is shown below. It is used with an organic borate salt, e.g. butyl-triphenyl borate, in a pref. amt. of 0.5-50 wt.% of the toner. Fig. 1 shows an embodiment, in which 2 is diazonium paper, 3 blue image of the toner, and 4 background. When the paper is dipped in an alkaline soln. background develops blue and the image turns illegible as shown in Fig. 2(a). Then, as shown in Fig. 2 (b), near-IR light is irradiated and the toner discolours to make the (white) image 3 legible in contrast to blue background 4.

USE/ADVANTAGE - Records formed on the paper legible initially are erased, then can be turned legible again and erased again. It is favoured for transferring confidential information.

Dwg. 0/7

Derwent Class: G08; P84; S06;

Int Pat Class: G03G-007/00

? t 009467245/7

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-119506

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 7/00

識別記号

1 0 1 K 6956-2H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-279934

(22)出願日 平成3年(1991)10月25日

(71)出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72)発明者 山村 和彦

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72)発明者 西林 克美

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72)発明者 手嶋 孝

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

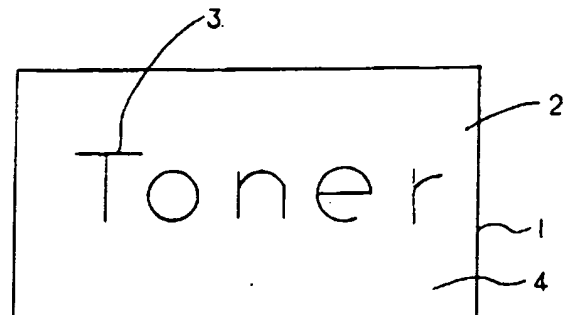
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 情報記録紙

(57)【要約】

【目的】 画像を形成した後であっても、その情報が漏れない情報記録紙を提供する。

【構成】 ジアゾ感光紙の感光層形成面上に、消色性トナーを含有する画像が形成されている。この情報記録紙をアルカリ性の現像液に浸漬させると、非画像部は青色に発色し、画像を読み取ることができなくなる。この消去された画像を再び読み取りたい場合には、この情報記録紙に近赤外波長の光を照射すると、画像部は青色から白色になり、画像を再び読み取ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ジアゾ感光紙の感光層形成面上に、消色性トナーからなる画像が形成されている情報記録紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、情報記録紙に関し、より詳しくは、機密文書として利用できる情報記録紙に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の複写機の性能向上およびその普及はめざましく、原稿に対して忠実な複写物が誰でも容易にかつ多量に得られるようになってきている。このような状況下では、本来複写されてはならない資料や各種証明書等の重要情報までが複写されたり、あるいは文書内容の一部を改竄した複写物があたかも本来の画像情報であると判断され、伝達されてしまう恐れがある。

【0003】これを防止する手段として、例えば、以下のような方法が考えられている。

【0004】(1)画像が形成された転写紙を染料または顔料で着色し、照射光線を非画像部および画像部とも同等に吸収させ、感光体上への像露光をなくして再複写を防止する方法(特開昭54-52538号公報)。

【0005】(2)迷彩模様を施した転写紙上に異なる色で画像を形成することにより、複写時には地紋も複写されて読みずらくする複写防止方法(特開昭59-77047号公報)。

【0006】(3)画像が形成された転写紙の表面に蛍光物質を存在させ、励起光照射してその発光の有無を検知し複写動作を停止させる方法(特開昭58-184967号公報)。

【0007】しかし、(1)の方法では、転写紙自体の抄紙工程中、あるいは工程後に染料か顔料の少なくとも一方を用いて着色するために、製造作業が複雑になったり、作成文書も高価になる。(2)の方法では、印刷方式その他の方法により、非画像部と画像部とに同等の反射率を有する迷彩模様を作成するため、時間がかかり、またコスト高となる。(3)の方法では、蛍光物質を用いるため、安全性の点で問題があり、また複写動作を停止させるためには、検知手段及び停止させるための制御機構が必要となり、特別の複写機にしか適用できない。

【0008】またいずれの方法でも、再複写を完全に防止し、かつ十分に目視できる文書を作成することは困難であり、さらに再複写不能とすることにより文書の改竄を防止することが可能であるが、その文書自体を読まれば複写防止用紙として作成したにも関わらず、秘密事項が漏れてしまう。

【0009】これらの問題を解決する方法として、特開昭63-262674号公報、および特開昭63-210879号公報に、白色のジアゾ感光紙上に白トナー像を形成し、画像を読み取る際には、ジアゾ感光紙を発色

させて青色とすることにより目的画像を形成する方法が開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の方法では、読みとった後の画像が他人に読み取られたり、複写される恐れがあり、機密文書の役割を果たさない。

【0011】本発明は、上記の点を解決しようとするもので、その目的は、画像を形成した後であっても、その情報が漏れない情報記録紙を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の情報記録紙は、ジアゾ感光紙の感光層形成面上に、消色性トナーからなる画像が形成されていることを特徴とし、そのことにより上記課題を達成することができる。

【0013】

【作用】本発明の情報記録紙は、白色のジアゾ感光紙上に青色の消色性トナーによる画像が形成されている。この画像を読み取った後、この情報記録紙をアルカリ性の現像液に浸漬して現像すると、非画像部は青色に発色する。そして、画像部のジアゾ感光紙の感光層は、画像に覆われているため、現像されることがなく、白色の状態を保っている。その結果、画像部の青色が、非画像部の青色にまぎれて、画像を読み取ることができなくなる。この読み取ることができなくなった画像を再び読み取る場合には、この情報記録紙に近赤外波長の光を照射することにより、画像部は青色から白色に変わる。その結果、青色の非画像部上に形成された白色の画像部を再び読み取ることができる。

【0014】また本発明の情報記録紙は、次のように使用することもできる。つまり、上記のように情報記録紙上の画像を読み取った後、近赤外波長の光を照射すると、画像部は青色から白色に変わる。白色の画像部が、白色の非画像部にまぎれるため、画像を読み取ることができなくなる。この読み取ることができなくなった画像を再び読み取る場合には、この情報記録紙をアルカリ性の現像液に浸漬して現像すると、非画像部は青色に発色する。そして、画像部のジアゾ感光紙の感光層は、画像に覆われているため、現像されることがなく、白色の状態を保っている。その結果、青色の非画像部上に形成された白色の画像部を再び読み取ることができる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいて詳しく説明する。

【0016】本発明に使用されるジアゾ感光紙は、一般に、基紙上にジアゾニウム塩とカップラーとからなる感光層が形成されているものである。上記ジアゾニウム塩と上記カップラーはアルカリ存在下で反応して青色に発色する。上記ジアゾ感光紙は、基紙上にジアゾニウム塩のみを含む一成分系ジアゾ感光層が形成されたものであってもよい。

【0017】本発明に使用される消色性トナーは、少なくとも消色性色素および結着樹脂を含有する。

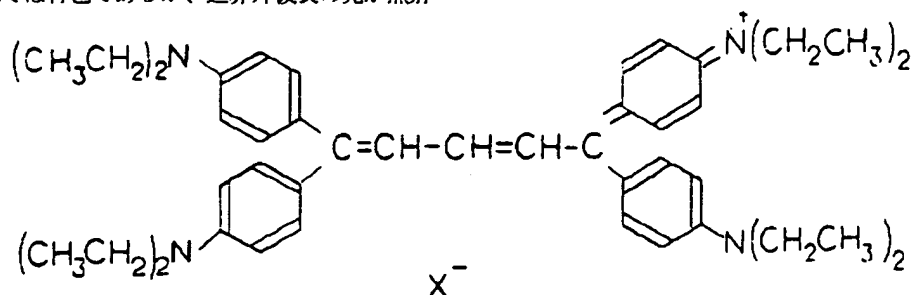
【0018】上記消色性色素は、近赤外波長、典型的には810～830nmに吸収極大を有し、特に820nm付近の光を吸収するものであり、近赤外波長の光が当たらない状態では青色であるが、近赤外波長の光が照射*

*されると吸収して消色し、透明になる。

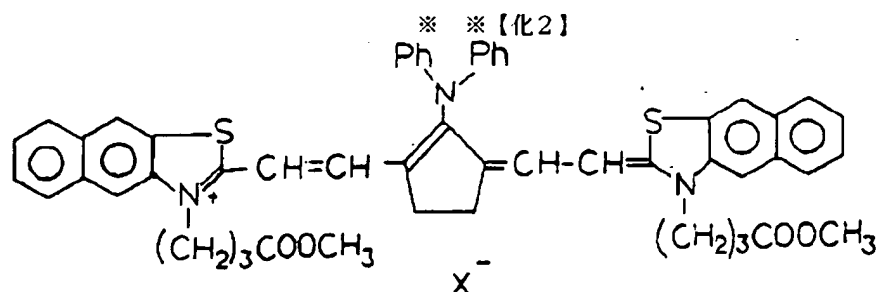
【0019】上記消色性色素としては、シアニン系色素が好ましく、以下の化合物を例示することができる。

【0020】

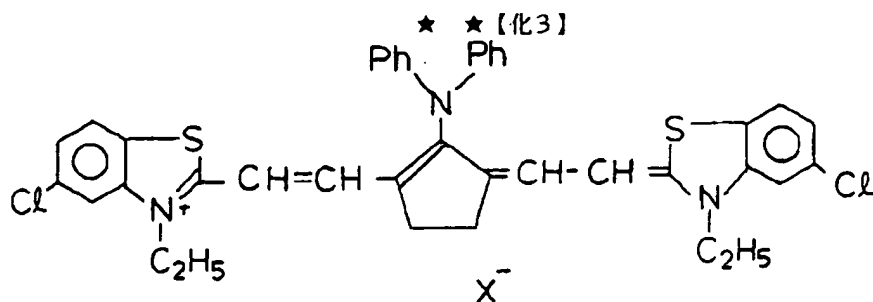
【化1】



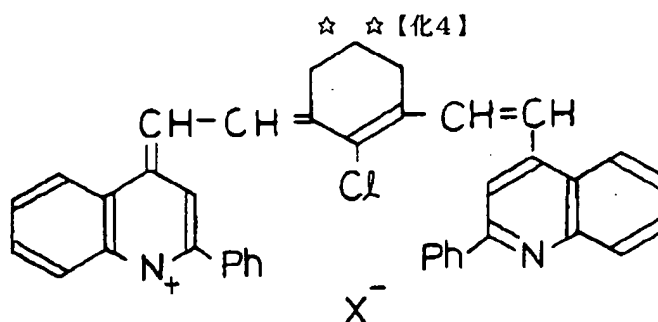
【0021】



【0022】

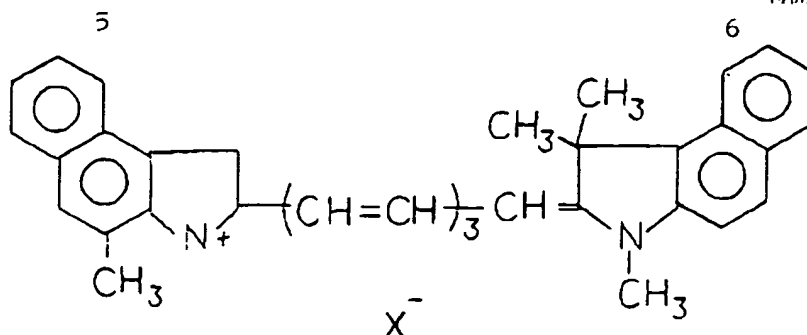


【0023】



【0024】

◆ ◆ 【化5】



【0025】(式中、Xはハロゲン原子を表す)。

【0026】上記消色性色素として、シアニン系色素を用いた場合、有機ホウ素化合物の塩を存在させることが必要である。上記有機ホウ素化合物は、例えば、フタルトリフェニルボレートが挙げられ、その塩としては、例えば、アンモニウム塩が挙げられる。

【0027】上記シアニン系色素と上記有機ホウ素化合物の塩の比率を変えることができ、それにより消色性トナーの消色速度を調整することができる。上記の有機ホウ素化合物の塩の含有量が多いと、得られる消色性トナーの消色速度が大きくなる。上記有機ホウ素化合物の塩の含有量は、消色性トナーに対して0.5～50重量%が好ましい。上記有機ホウ素化合物の含有量が0.5重量%未満の場合、得られる消色性トナーの消色速度が遅くなり、一方、上記有機ホウ素化合物の塩の含有量が50重量%を超えると、得られる消色性トナーの帯電安定性が低くなる傾向にある。

【0028】上記消色性トナー中の上記消色性色素の含有量は、消色性トナーに対して0.5～50重量%が好ましい。上記消色性色素の含有量が0.5重量%未満の場合、得られる消色性トナーの隠ぺい性が乏しくなる傾向にある。一方、上記消色性色素の含有量が50重量%を超える場合、得られる消色性トナーの帯電安定性および環境安定性が低くなる傾向にある。

【0029】上記結着樹脂は、従来より電子写真用トナーの結着樹脂に使用されている樹脂材料を用いることができる。例えば、ポリスチレン、ポリスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン-ビニルアルコール共重合体等のエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよく、また2種以上併用しても良い。

【0030】上記消色性トナーには、必要に応じて、白色顔料、帯電制御剤、離型剤等の添加剤が含有される。

【0031】上記白色顔料としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン等が挙げられる。

【0032】上記帯電制御剤としては、トナーの色調に*

悪影響を与えないものであり、それ自体が無色もしくは青色のものが用いられる。例えば、ポントロンE-84、ポントロンE-85(オリエント化学社製)が挙げられる。

【0033】上記離型剤としては、例えば、シリコンオイル、低分子量オレフィン樹脂類、各種ワックス等が挙げられる。

【0034】上記消色性トナーは、いわゆる、溶融混練法、スプレードライ法または重合法などによって得ることができる。溶融混練法では、上記成分を溶融混練し、冷却した後、これを粉碎分級することにより上記消色性トナーが得られる。またスプレードライ法では、結着樹脂溶液中に、その他のトナー組成物を分散させた後、これをスプレー造粒することによって得られる。また重合法では、結着樹脂の材料である重合性モノマーと消色性色素、その他のトナー組成物を重合して得られる。

【0035】上記重合法で消色性トナーを製造する場合に用いられる重合性モノマーとしては、上記の熱可塑性樹脂を合成し得る重合性モノマーであり、例えば、スチレン、クロロスチレン、ビニルスチレンなどのスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピレンビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンなどのビニルケトン；エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどの多価アルコール；エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン

ン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミンなどの多価アミン：マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、琥珀酸、アジピン酸、セバチン酸等の多価カルボン酸またはこれらの酸無水物または低級アルコールとのエステル：脂肪族、脂環族、芳香族のジイソシアネートなどが挙げられる。上記の多価アルコール、多価アミン、多価カルボン酸、ジイソシアネートの場合には、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアネート基を実質的に両末端に有するポリマーを例示することができる。これらの化合物は単独で使用しても良いが、2種以上併用してもよい。

【0036】本発明の情報記録紙は、電子写真方式の複写機を用いて、上記ジアゾ感光紙に、上記消色性トナーを用いて原稿画像に対応した画像を形成することにより得られる。図1に示すように、得られた情報記録紙1は、白色ジアゾ感光紙2の感光層上に青色の消色性トナーによる画像部3が形成されているものであり、この情報記録紙1上に形成された画像部を読み取ることができる。本発明の情報記録紙1は、以下の方法により、その画像部3を読み取れないようにし、次いでその読み取れなくなった画像部3を再び読み取るようにすることができる。

【0037】この情報記録紙1に形成された画像部3を読み取った後、この画像部3を読み取れないようにする場合には、この情報記録紙1をアルカリ性の現像液に浸漬する。情報記録紙の非画像部4では、ジアゾニウム塩とカップラーとが反応してアゾ染料を形成するため青色に発色する。そして、画像部のジアゾ感光紙の感光層は、画像に覆われているため、現像されることがなく、白色の状態を保っている。この情報記録紙1は青色の非画像部4上に上記青色の画像部3が形成されているため、図2(a)に示すように、画像部3の青色が、非画像部4の青色にまぎれて、画像を読み取ることができなくなる。この場合、画像部3の青色と、非画像部4の青色が同色になるように、ジアゾ感光紙の色調と、消色性トナーとの色調を選択することが好ましい。

【0038】次に、この情報記録紙上の読み取れなくなった画像を再び読み取る場合には、この情報記録紙に近赤外波長の光を照射する。情報記録紙の画像部3は、近赤外波長の光を吸収して透明になる消色性色素を含有する消色性トナーにより形成され、かつ画像部3が形成されていた部分のジアゾ感光紙が白色であるため、この画像部3は青色から白色になる。その結果、この情報記録紙は、図2(b)に示すように、画像部3は白色となり、非画像部4は青色となるため、この情報記録紙上の画像を再び読み取ることができる。

【0039】上記ジアゾ感光紙が、基紙上にジアゾニウ

ム塩のみを含む一成分系ジアゾ感光層が形成されたものである場合、カップラーを含有するアルカリ溶液で現像を行えばよい。また、現像方法は、アルカリ溶液に浸す湿式方法以外に、アニモニアガスに触れさせる乾式方法も採用することができる。

【0040】上記ジアゾ感光紙上に上記消色性トナーで画像を形成した情報記録紙を、画像を読み取った後、画像を読み取れないようにする場合には、この情報記録紙に、先に近赤外波長の光を照射してもよい。この場合、画像部3は、近赤外波長の光を吸収して透明になる消色性色素を含有する消色性トナーにより形成され、かつジアゾ感光紙が白色であるため、この画像部3は青色から白色になる。その結果、この情報記録紙は、図3(a)に示すように、画像部3の白色が、非画像部8の白色にまぎれるため、画像を読み取ることができなくなる。

【0041】次に、この情報記録紙上の読み取れなくなった画像を再び読み取る場合には、この情報記録紙をアルカリ性の現像液に浸漬する。情報記録紙の非画像部4は、ジアゾニウム塩とカップラーとが反応してアゾ染料を形成するため、青色に発色する。そして、画像部のジアゾ感光紙の感光層は、画像に覆われているため、現像されることがなく、白色の状態を保っている。この情報記録紙1は青色の非画像部4上に上記白色の画像部3が形成されているため、図3(b)に示すように、画像部3は白色で、非画像部4は青色になるため、この情報記録紙上の画像を再び読み取ることができる。

【0042】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の情報記録紙によれば、画像を読み取った後、必要に応じてその画像を消去することができ、かつ必要に応じて消去された画像を再び読み取ることができる。従って、他人に画像を読み取られたり、複写されたりすることがなく、機密文書として好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の情報記録紙の上面図である。

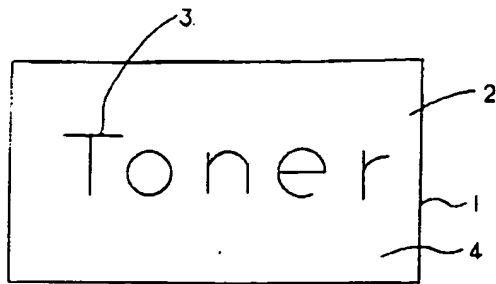
【図2】(a)は、図1の情報記録紙をアルカリ溶液に浸漬した後の情報記録紙の上面図である。(b)は、図2(a)の情報記録紙に近赤外を照射した後の情報記録紙の上面図である。

【図3】(a)は、図1の情報記録紙を近赤外を照射した後の情報記録紙の上面図である。(b)は、図3(a)の情報記録紙をアルカリ溶液に浸漬した後の情報記録紙の上面図である。

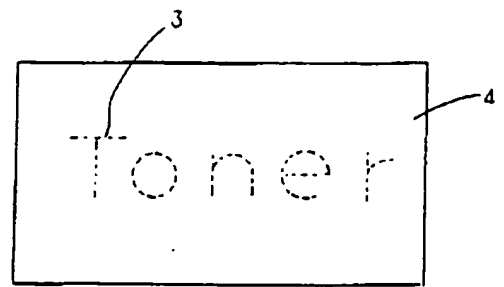
【符号の説明】

- 1 情報記録紙
- 2 ジアゾ感光紙
- 3 画像部
- 4 非画像部

【図1】



【図2】

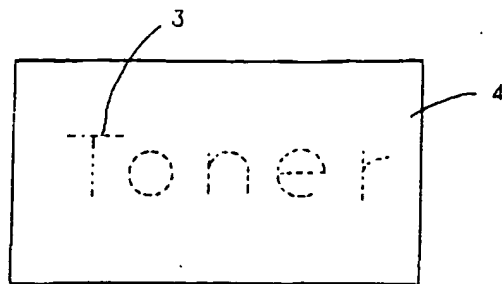


(a)

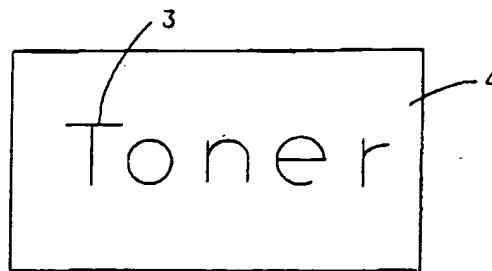


(b)

【図3】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 中野 哲也
大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工
業株式会社内

(72)発明者 船戸 正富
大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工
業株式会社内

(72)発明者 井上 雅偉
大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工
業株式会社内